

Dispersión, funcionalización química y ensamblaje de los nanotubos de nitruro de boro

Dispersion, chemical functionalization and assembly of boron nitride nanotubes

Ángel A. Martí

Departamento de Química, Rice University, Houston, EE. UU.

PALABRAS CLAVE:

Nanotubos de nitruro de boro
Surfactantes
Reacción de Billups-Birch
Cristales líquidos
Materiales con orden

RESUMEN:

Nanomateriales unidimensionales en el área de la química, como los nanotubos, ofrecen oportunidades excepcionales para numerosas aplicaciones de interés, entre ellas la detección analítica, la catálisis, la remoción de contaminantes y el desarrollo de materiales funcionales. En particular, los nanotubos de nitruro de boro (NTNB) presentan un conjunto de propiedades atractivas, entre las que destacan su elevada fuerza tensil, su extraordinaria estabilidad térmica y química, y una amplia banda prohibida. En esta revisión se resumen las contribuciones de nuestro equipo de investigación colaborativo en el área de la funcionalización covalente y no covalente de los NTNB, su individualización y dispersión en distintos disolventes, así como su organización tanto en disolución como en materiales macroscópicos.

KEYWORDS:

Boron nitride nanotubes
Surfactants
Billups-Birch reaction
Liquid crystals
Ordered materials

ABSTRACT:

One-dimensional nanomaterials, such as nanotubes, provide exceptional opportunities for modern chemical applications, including sensing, catalysis, contaminant removal, and the development of functional materials. In particular, boron nitride nanotubes (BNNTs) exhibit outstanding properties, including high tensile strength, thermal and chemical stability, and a large bandgap. This review highlights the work of our collaborative team on the non-covalent and covalent functionalization of BNNTs, their individualization and dispersion in various solvents, and their organization in both solution and macroscopic materials.

Introducción

El campo de la nanotecnología ha avanzado de manera extraordinaria en los últimos treinta años, dando lugar a una variedad de materiales con dimensiones discretas inferiores a 100 nanómetros. Entre las primeras nanoestructuras estudiadas y caracterizadas en profundidad destacan los clústeres de carbono conocidos como fullerenos,^[1] cuyo descubrimiento dio lugar al Premio Nobel de Química en 1996, el cual fue otorgado a Richard Smalley, Harold Kroto y Robert Curl.^[2] Posteriormente, otras nanoestructuras han emergido, incluyendo las unidimensionales como los nanotubos de carbono (NTC), las bidimensionales, como el grafeno (que puede describirse como una lámina individual de grafito), y las tridimensionales, como el nanodiamante.^[3] Los nanotubos de carbono pueden imaginarse como una lámina de grafito enrollada y unida al otro borde de forma continua hasta formar un tubo.^[4] Estos nanotubos presentan diámetros de unos pocos nanómetros y longitudes con rangos desde unos pocos ángstroms hasta escalas mucho mayores. Sus propiedades son excepcionales, incluyendo una fuerza tensil superior a la del acero, conductividad eléctrica mayor que la del cobre y conductividad térmica superior a la del diamante.^[5-7] Durante las tres últimas décadas, numerosos grupos, incluido el nuestro, han estudiado cómo organizar NTC

para obtener materiales macroscópicos, como películas, fibras, aerogeles y otros sistemas avanzados.^[8]

A pesar de estas propiedades sobresalientes, los NTC presentan una estabilidad térmica y química limitada en determinadas condiciones, sus propiedades dependen del tipo de nanotubo (dictado por la conectividad) y poseen bandas prohibidas relativamente estrechas.^[8,11] El desarrollo de la química de los nanotubos de nitruro de boro (NTNB) ha venido a cubrir esta brecha de propiedades y ampliar nuestra caja de herramientas en ciencia de materiales. Los NTNB poseen una estructura análoga a la de los NTC, pero, en lugar de estar formados exclusivamente por carbono, presentan una red de enlaces alternos boro-nitrógeno (Figura 1).^[12] Dado que el enlace C-C es isoelectrónico con el enlace B-N, existen varios análogos estructurales a los materiales de carbono, como el nitruro de boro cúbico (c-BN), análogo al diamante, y el nitruro de boro hexagonal (h-BN), análogo al grafeno. Sin embargo, aun con similitud estructural, los NTNB muestran propiedades que contrastan con las de los NTC. Entre ellas se incluyen una amplia banda prohibida, la cual es independiente del tipo de nanotubo (el tipo de tubo está dictado por cómo se cierra la lámina de h-BN para formar el tubo y está definido por los índices (n,m) descritos en la Figura 1),^[13] una elevada estabilidad

térmica y química,^[14] y propiedades análogas a las de los NTC, como alta fuerza tensil y elevada conductividad térmica.^[15] Por lo tanto, los NTNБ complementan el repertorio de bloques de construcción de una dimensión al aportar propiedades distintas y, en muchos casos, complementarias a las de los NTC.

En este artículo, presentamos una descripción general de nuestros esfuerzos para purificar, dispersar, funcionalizar y modular las propiedades de los NTNБ. También mostramos cómo estos nanotubos pueden ordenarse en solución para formar cristales líquidos, y cómo dicho orden puede aprovecharse para fabricar materiales en los que los nanotubos están alineados. Esta línea de investigación sobre la caracterización, dispersión, procesamiento y ensamblaje de NTNБ representa un programa conjunto, co-dirigido entre los grupos de investigación de Martí y Pasquali en Rice University y que incluye colaboraciones con científicos como Yeshayahu Talmon (Technion), Cheol Park (NASA Langley), así como asociaciones con compañías como BNNT, LLC.

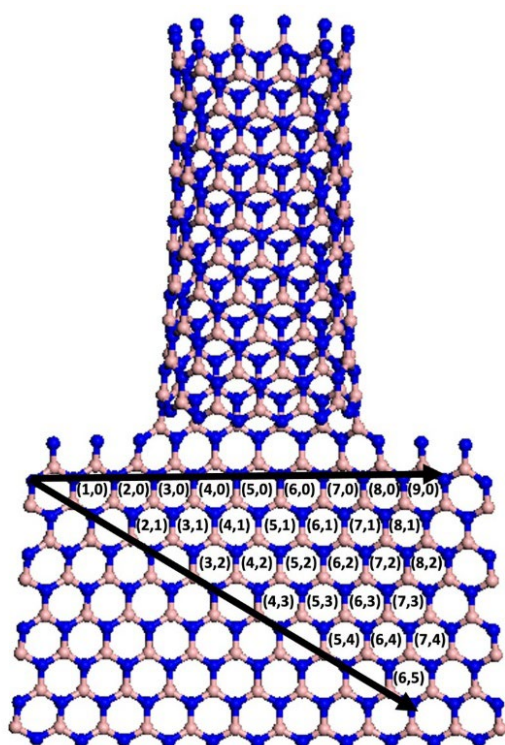


Figura 1. Nanotubo de nitruro de boro (NTNB) e índices (n,m) los cuales definen el tipo de nanotubo.

Purificación

Los NTNБ se han sintetizado mediante diversos métodos, entre ellos, plasma acoplado por inducción de presión extendida, ablación láser, deposición química en fase de vapor, molino de bolas, descarga por arco y síntesis de alta temperatura y presión.^[16,17] Aunque estas metodologías pueden producir NTNБ con distintas relaciones de aspecto, tipos y diámetros, también suelen generar subproductos, como h-BN y capsulas de nitruro de boro. Estos subproductos poseen propiedades similares a las de los NTNБ, lo que dificulta su eliminación o el ataque químico selectivo sin afectar al material tubular deseado. Varios grupos han abordado este problema utilizando técnicas como cromatografía, extracción selectiva y reacciones químicas. Un enfoque especialmente atractivo y escalable consiste en la degradación química selectiva de los materiales no tubulares, pre-

servando los NTNБ. Aunque esta estrategia se ha utilizado con éxito en nanotubos de carbono, la elevada estabilidad química de los NTNБ representa un reto adicional.

Para superar esta dificultad, en colaboración con el grupo de Pasquali, se utilizó vapor de agua a alta temperatura para degradar selectivamente h-BN y los subproductos de boro elemental, obteniendo así un material enriquecido en NTNБ (Figura 2A).^[18] Este método aprovecha la alta concentración de defectos en los bordes de h-BN, las cuales son centros reactivos frente al vapor de agua a alta temperatura, lo que da lugar a productos como ácido bórico y amoníaco, los cuales son fáciles de eliminar. Experimentos a diferentes temperaturas muestran que, a medida que aumenta la temperatura, la proporción de NTNБ aumenta, mientras que el rendimiento total disminuye (Figura 2B). La reacción con vapor de agua a 715 °C provee rendimientos cercanos al 10 %, con impurezas mínimas de nitruro de boro no tubulares.

Recientemente, encontramos que era posible atacar selectivamente otras impurezas, como las nanocápsulas de nitruro de boro, usando ácido fosfórico (Figura 2C).^[19] Las nanocápsulas de nitruro de boro son estructuras con capas concéntricas parecidas a una cebolla que se forman junto con los NTNБ durante la síntesis a alta temperatura y presión. Inspirados por estudios previos del grupo de Tom Mallouk,^[20] en los que se demostró que el ácido fosfórico puede intercalarse en h-BN, inicialmente exploramos el uso de este ácido para separar las nanocápsulas de nitruro de boro de los NTNБ y, posteriormente, segregarlas por densidad. Sin embargo, durante estos experimentos observamos una transformación completa del nitruro de boro en fosfato de boro. Mediante el ajuste de las condiciones de reacción, identificamos parámetros (como el tiempo de reacción) que permitían la descomposición selectiva de las nanocápsulas de nitruro de boro, preservando los NTNБ (Figura 2D). La formación de estructuras esféricas, como las nanocápsulas, requiere la presencia de pentágonos. Debido a la alternancia obligada de átomos de boro y nitrógeno en las estructuras estables de BN, la formación de esferas implica la presencia de defectos que pueden reaccionar preferentemente con el ácido fosfórico. Una disolución acuosa de ácido fosfórico al 25%, con HCl 0,7 M, a 150 °C durante 24 h, permitió el ataque selectivo de las nanocápsulas de nitruro de boro y resultó en rendimientos de NTNБ de hasta el 30%.

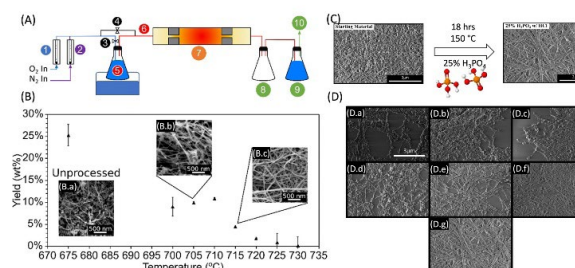


Figura 2. (A) Diagrama esquemático de la purificación de NTNБ con vapor de agua y (B) porcentaje de material restante luego de 24 h de reacción a diferentes temperaturas. Los recuadros (B.a - B.c) muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) a tres temperaturas representativas. (C) Descomposición selectiva de las nanocápsulas de nitruro de boro. (D) Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la reacción de NTNБ con ácido fosfórico a diferentes tiempos de reacción: (D.a) 2 horas, (D.b) 6 horas, (D.c) 12 horas, (D.d) 18 horas, (D.e) 24 horas, (D.f) 30 horas y (D.g) 36 horas. Partes (A) y (B) adaptadas de Ref. [18]. Copyright 2019 con permiso de American Chemical Society. Partes (C) y (D) adaptadas de Ref. [19]. Copyright 2024 con permiso de American Chemical Society.

Dispersión y exfoliación en fases líquidas

La dispersión de NTNB en fase líquida constituye un paso fundamental para la fabricación de materiales, sensores, nanotransistores y muchas otras aplicaciones. Una estrategia popular consiste en emplear moléculas anfífilas, como los surfactantes, que favorezcan la exfoliación del nanomaterial.^[21,22] La parte hidrofóbica del surfactante interactúa con el plano basal del NTNB, mientras que la parte hidrofílica interactúa con las moléculas de agua para estabilizar la dispersión. Dado que los NTNB forman agregados estables debido a fuerzas de van der Waals y a interacciones electrostáticas, se emplean estrategias como la sonicación para deshacer los agregados y facilitar la interacción de los surfactantes con los NTNB. La dispersión de NTNB en solución acuosa se logró en presencia de surfactantes iónicos y no iónicos, los cuales decoran de forma no covalente la superficie de los nanotubos, favoreciendo la dispersión y evitando la reagregación (Figura 3A).^[23] En esta investigación observamos que los surfactantes no iónicos, como el Pluronic 108, resultaron los más eficaces para dispersar NTNB en agua, con una eficacia de dispersión de aproximadamente el 10%. Aunque los surfactantes iónicos, como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), proporcionaron rendimientos más bajos, mostraron una mejor individualización de los NTNB, y menor formación de agregados, según se evaluó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Estos resultados son similares a los obtenidos anteriormente por el grupo de Smalley para los NTC.^[24]

Estudios análogos a los de NTNB con h-BN demuestran que los surfactantes también son eficaces para exfoliar materiales laminares de nitrato de boro.^[22] Para h-BN, los surfactantes Pluronic proporcionaron una mayor efectividad de dispersión, mientras que los surfactantes iónicos favorecieron una mejor individualización y exfoliación.^[25] Curiosamente, también se observó que el h-BN podía dispersarse en agua en ausencia de surfactantes. Sin embargo, la exfoliación sin surfactante era deficiente y producía partículas grandes con escasa delaminación. Concluimos que los bordes de las láminas apiladas en partículas de h-BN, contienen abundantes grupos amino y ácido bórico, los cuales generan una superficie hidrofílica que permite cierta dispersión en agua. No obstante, este mecanismo no es eficaz en monoláminas, en las que las funcionalidades en los bordes resultan insuficientes para estabilizar la nanopartícula laminar en agua.

La difusión de nanomateriales de nitrato de boro dispersados con surfactantes puede estudiarse mediante microscopía de fluorescencia. No obstante, debido a sus amplias bandas prohibidas, los espectros de absorción y emisión de los NTNB y del h-BN quedan fuera del rango operativo de los microscopios convencionales. Para abordar esta limitación, se sintetizaron surfactantes fluorescentes derivados de rodamina B mediante la reacción del dodecanol con el ácido carboxílico de la rodamina B a través de una reacción de esterificación.^[26] Este surfactante fluorescente permitió dispersar y visualizar los NTNB en solución.^[27] Los vídeos de microscopía de fluorescencia mostraron la difusión de varios NTNB mediante movimiento browniano cuando el desplazamiento en el eje z se limitaba a 2 μm (Figura 3B). Esta información se utilizó para determinar la translación del centro de masa en función del tiempo (Figura 3C) y los coeficientes de difusión traslacional (Figura 3D) y rotacional (Figura 3E) en función de la longitud de los nanotubos. Los valores obtenidos concuerdan con los valores teóricos predichos para partículas rígidas con dimensiones cilíndricas.

La dispersión de nanoláminas de h-BN con surfactantes fluorescentes permitió monitorizar su difusión en dos dimensiones utilizando microscopía de fluorescencia.^[28] La difusión traslacional de las nanoláminas de h-BN mostró una dependencia

exponencial con el área de la lámina, lo cual es consistente con la teoría de Kramers. Esto implica que la difusión de láminas requiere superar una energía de activación asociada a sus interacciones con las paredes de la laminilla. Estudios en grafeno muestran una energía de activación similar a la del h-BN, dado que la superficie de ambas láminas está decorada con el mismo surfactante fluorescente.

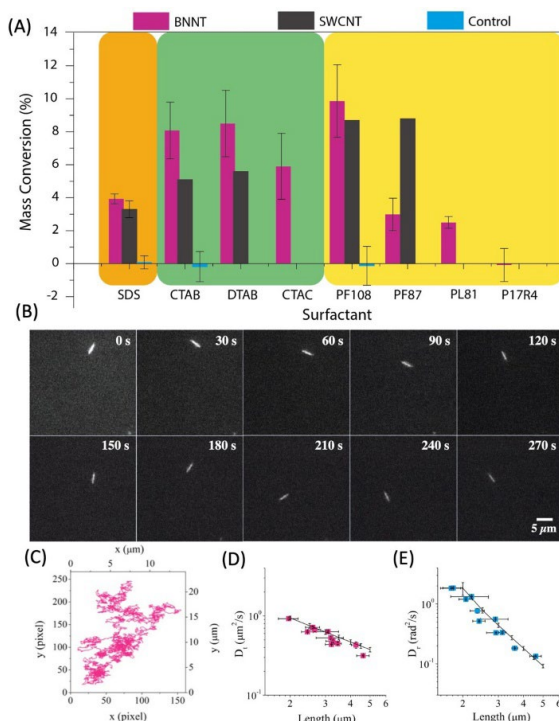


Figura 3. (A) Eficacia de dispersión de los NTNB con varios surfactantes y comparación con NTC (datos de obtenidos de la referencia 23). (B) Imágenes a diferentes tiempos de NTNB dispersados con surfactantes fluorescentes; la difusión en el eje z está confinada a 2 μm . (C) Trayectoria del centro de masa de un NTNB de 3.6 μm de longitud. Difusión (D) traslacional y (E) rotacional de NTNB con diferentes longitudes. La línea sólida representa los valores predichos por la teoría, bajo confinamiento de 2 μm . Parte (A) reproducida de Ref. [23], copyright 2019 con permiso de la Royal Society of Chemistry (a través de Copyright Clearance Center) Partes (B) – (E) adaptadas de Ref. [27], copyright 2020 con permiso de la American Chemical Society.

Funcionalización covalente

La dispersión de NTBB en disolventes orgánicos puede lograrse directamente en medios como N,N-Dimetilacetamida (DMAc) y N,N-dimetilformamida (DMF).^[29] Sin embargo, la cantidad de material dispersado es limitada y la individualización no alcanza la calidad descrita por surfactantes. Una metodología eficaz para mejorar la exfoliación en disolventes orgánicos es la funcionalización covalente, la cual también permite modular las propiedades físicas de los NTNB.

La estabilidad química de los NTNB los hace más difíciles de funcionalizar que los nanotubos de carbono, por lo que su modificación suele requerir métodos químicos más agresivos. Por ejemplo, mediante la reacción de Billups-Birch, hemos demostrado que los NTNB pueden modificarse con grupos alifáticos (Figura 4A).^[30] Esta reacción emplea litio metálico en amoníaco líquido para generar electrones solvatados. Cuando los NTNB y los haluros de alquilo se introducen en esta mezcla, se forman radicales alquílicos que reaccionan con los átomos

de boro en la superficie de los NTNB para producir materiales alquilados. La funcionalización se caracterizó mediante diversas técnicas, incluidas FTIR, XPS, TGA y STEM-EELS. Figura 4B muestra parte de la caracterización gravimétrica, donde se aprecia mayor pérdida de masa en la muestra funcionalizada. Estudios de microscopía electrónica de transmisión de barrido por campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM) y análisis de línea de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (STEM-EELS) muestran una mayor presencia de carbono en el exterior del tubo (Figura 4C), lo cual es consistente con la funcionalización externa. Los NTNB modificados químicamente muestran una mayor solubilidad en dodecano y cetano que en agua o en isopropanol. Estudios de AFM muestran que la dispersión de NTNB en estos solventes producen nanotubos individualizados. Además, demostramos que las funcionalidades alquílicas pueden ser removidas mediante un tratamiento térmico a 600 °C sin comprometer su integridad estructural.

También demostramos que el h-BN puede funcionalizarse mediante este procedimiento, y que el grado de funcionalización puede ajustarse variando la relación litio/h-BN (Figura 4D).^[32] No obstante, es importante señalar que debe evitarse por completo el uso de politetrafluoroetileno (PTFE) en barras de agitación.^[31] Las barras de agitación cubiertas con PTFE reaccionan bajo las condiciones de reacción de Billups-Birch. Esto puede llevar a conclusiones erróneas sobre el grado de funcionalización y producir contaminación en las muestras. Este problema se puede evitar utilizando barras agitadoras cubiertas de vidrio.

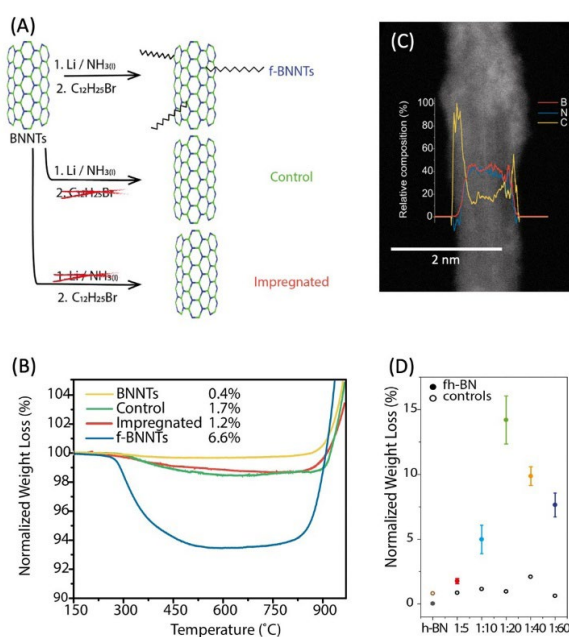


Figura 4. (A) Diagrama que describe la funcionalización de los NTNB (BNNTs en la ilustración) con litio metálico en amoníaco. (B) Análisis de gravimetría termal (TGA) que muestra un contenido de grupos alifáticos de aproximadamente 6,6% en masa. TGAs de los NTNB tratados con litio metálico en amoníaco sin añadir bromuro de alquilo (curva verde) o impregnados con bromuro de alquilo y lavados (curva roja) muestran mínima pérdida de masa. (C) Microscopía electrónica de transmisión de barrido por campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM) y análisis de línea de espectroscopía de pérdida de energía de electrones en STEM (STEM-EELS) para NTNB funcionalizados. (D) Eficiencia de la funcionalización de h-BN con 1-bromododecano en función de la proporción h-BN:litio. Partes (A) – (C) adaptadas de Ref. [30], copyright 2018 con permiso de la American Chemical Society. Parte (D) adaptada de Ref. [31], copyright 2019 con permiso de la American Chemical Society.

Cristales líquidos y materiales

La organización supramolecular de nanotubos en solventes líquidos es esencial para crear materiales macroscópicos con nanotubos alineados. La teoría de Onsager establece que la pérdida en entropía debido a la orientación de los tubos es compensada con un aumento en la entropía por la exclusión de volumen a altas concentraciones de los nanotubos.^[34] Algunos informes iniciales habían sugerido la formación de cristales líquidos de NTNB a concentraciones elevadas, la birrefringencia de esas fases no se había observado mediante microscopía óptica de luz polarizada (*vide infra*).^[34] La pre-organización de estructuras tubulares en cristales líquidos es de importancia para facilitar la producción de materiales macroscópicos con orden a nivel molecular.

La primera demostración clara de fases líquido-cristalinas se logró dispersando NTNB en ácido clorosulfónico (CSA).^[35] El CSA es un superácido, más fuerte que el ácido sulfúrico al 100%, capaz de protonar las paredes de los NTNB. La protonación confiere cargas positivas en la superficie de los nanotubos, lo que induce repulsión electrostática y favorece una exfoliación eficiente en CSA. A medida que aumenta la concentración de NTNB en CSA, los nanotubos se empaquetan de forma más eficiente y reducen su volumen efectivo cuando se orientan en una misma dirección, en comparación con una distribución isotrópica. La formación de cristales líquidos se monitorea mediante microscopía óptica de luz polarizada. Con los polarizadores cruzados, una imagen oscura (ausencia de luz) indica una dispersión isotrópica, sin embargo, una imagen con estructura (birrefringencia) indica la formación de cristales líquidos. Los NTNB disueltos en CSA muestran buena dispersabilidad, exfoliación eficiente y concentraciones elevadas, lo que permite la formación de fases líquido-cristalinas liotrópicas a concentraciones superiores a 170 ppm en masa. La Figura 5A muestra la formación de tactoides, es decir, microgotas de cristal líquido, que se fusionan en dominios líquido-cristalinos continuos tras sonicación (Figura 5B). Estudios más recientes mediante cryo-EM han demostrado que NTNB y CNT pueden mezclarse de forma homogénea en distintas fases, incluidas fases isotrópica y nemáticas líquido-cristalinas. Esta compatibilidad, sin segregación aparente, resulta sorprendente y abre la posibilidad de fabricar materiales híbridos ordenados que contengan diferentes proporciones de NTNB y CNT.^[36]

Las dispersiones acuosas estabilizadas con surfactantes también pueden dar lugar a cristales líquidos. Por ejemplo, utilizamos desoxicolato sódico (SDC) en agua para estabilizar dispersiones de NTNB de hasta un 15% en peso, que mostraban birrefringencia bajo polarizadores cruzados.^[37] Estudios con diferentes concentraciones de SDC y NTNB permitieron construir un diagrama de fases que describe la transición entre (1) una fase isotrópica, sin alineamiento, (2) una fase bifásica, en la que coexisten regiones isotrópica y alineadas, y (3) una fase nemática líquido-cristalina, en la que los NTNB están alineados. Estos resultados fueron confirmados mediante estudios criogénicos usando microscopios electrónicos de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Recientemente utilizamos ultrasonidos de alta frecuencia para producir dispersiones acuosas de NTNB de alta calidad y alta concentración, empleando dodecilsulfato sódico (SDS).^[38] La sonicación genera burbujas de cavitación que colapsan y producen aumentos locales significativos de temperatura y presión, así como diversas especies reactivas de oxígeno. La sonicación de alta frecuencia produce burbujas de cavitación pequeñas y menos agresivas para los nanotubos que otros métodos de sonicación, lo que reduce la generación de defectos, y el corte de los nanotubos. Estas disoluciones se concentraron

por evaporación y dieron lugar a fases nemáticas completas a concentraciones tan bajas como 7 mg/mL (Figura 5 c-d).

Inspirados por el procesamiento en fase líquida de los NTC para fabricar materiales con orden desarrollado en el grupo de Pasquali,^[39,40] utilizamos la preorganización presente en los cristales líquidos de NTNB para producir materiales macroscópicos alineados.^[41] El control de fases líquido-cristalinas puede emplearse para fabricar materiales con NTNB orientados. Por ejemplo, fibras con NTNB alineadas fueron formadas a partir de dispersiones líquido-cristalinas en CSA.^[35] Los cristales líquidos se inyectaron a través de un tubo fino de acero inoxidable, en un baño de agua y se recogieron en un tambor rotatorio de teflón. El flujo a través del tubo de acero inoxidable alineó los dominios líquido-cristalinos en la dirección del flujo, mientras que la inyección en el baño de agua desprotonó los nanotubos, que colapsaron para formar una fibra continua. Estas fibras mostraron alineamiento y una fuerza tensil de 15,7 MPa, con un módulo de Young de 1,46 GPa, en fibras de 27 μm de diámetro. También se han producido películas alineadas de NTNB mediante alineamiento por cizallamiento a partir de dispersiones en CSA y de dispersiones estabilizadas con desoxicolato sódico.^[35,37] Estas películas delgadas muestran cambios en la intensidad de la luz polarizada transmitida al rotar la orientación de la película en el microscopio, con una transmisión máxima a 45°, lo cual es consistente con la teoría. Estos resultados representan avances importantes en la fabricación de materiales macroscópicos alineados.

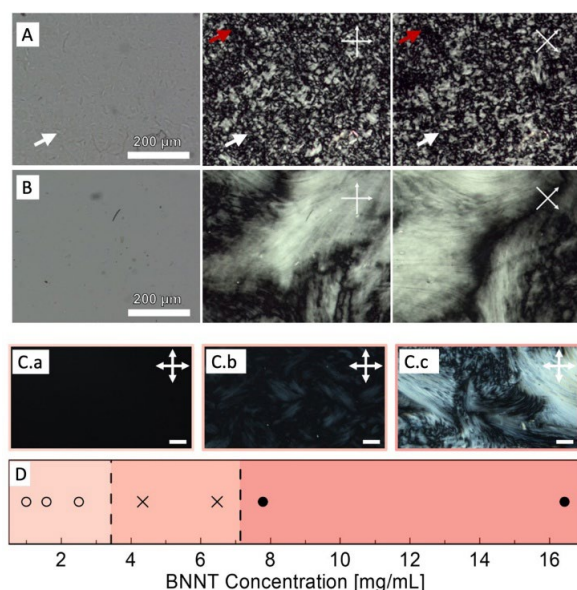


Figura 5. (A) Microscopía de polarizadores cruzados de una dispersión de NTNB en ácido clorosulfónico con concentración de 7260 ppm (por masa); imagen de campo claro (izquierda), imagen con polarizador cruzado (centro), e imagen de polarizador cruzado (rotado a 45°). La flecha indica la presencia de un tactoide. (B) Solución en (A) luego de 5 segundos de exposición a ultrasonido; imagen de campo claro (izquierda), imagen con polarizador cruzado (centro), e imagen de polarizador cruzado (rotado a 45°). (C) Microscopía de polarizadores cruzados de tres dispersiones de NTNB con el surfactante SDS en agua: (C.a) 1 mg/mL – no birrefringencia; (C.b) 4.3 mg/mL – birrefringencia débil; (C.c) 16.5 mg/mL – birrefringencia notable. Barra de escala 100 nm. (D) Diagrama de fases líquido como función de la concentración mostrando las diferentes fases observadas en la microscopía de polarizadores cruzados: O – isotrópica; x – bifásica; • – nemática continua. Partes (A) y (B) adaptadas de Ref. [35], bajo los términos de la licencia CC BY. Partes (C) y (D) reproducidas de Ref. [38], copyright 2018 con permiso de la Royal Society of Chemistry (a través de Copyright Clearance Center).

Además de la investigación descrita anteriormente, hemos participado en diversos proyectos colaborativos que han revelado nuevas aplicaciones de los nanomateriales de nitrato de boro, entre ellas materiales dieléctricos para dispositivos de electroluminiscencia,^[42] magnetismo,^[43,44] materiales híbridos para conversión de energía solar,^[45] y fotodegradación de contaminantes.^[46]

Conclusiones y direcciones futuras

Los materiales tubulares unidimensionales, como los NTC y los NTNB, presentan propiedades útiles para numerosas aplicaciones tecnológicas, entre ellas el desarrollo de materiales ligeros para la fabricación de vehículos terrestres y aeroespaciales, sensores, sistemas de purificación de agua y muchas otras. En particular, los NTNB han venido a complementar las propiedades de los NTC, aportando características particulares como amplias bandas prohibidas, alta resistencia química y térmica, así como una alta fuerza tensil y una excelente conductividad térmica. Nuestro equipo de investigación, integrado por grupos de la Universidad de Rice (Martí y Pasquali), Technion (Talmon), NASA (Park) y NTNB LLC (Scammell), lleva años estudiando estos nanomateriales. Específicamente, hemos estudiado a profundidad la dispersión de NTNB utilizando varios surfactantes, tanto iónicos como no iónicos, así como diferentes estrategias de sonicación, entre ellas la sonicación en baño, con sonda y focalizada. Este tipo de funcionalización no covalente permite dispersar y exfoliar los nanotubos en disolución acuosa con mínimas alteraciones a sus propiedades físicas. Por el contrario, la funcionalización covalente permite incorporar grupos funcionales a la superficie de los NTNB, lo que conlleva modificaciones en sus propiedades químicas y físicas. Igualmente, la dispersión de NTNB en ácido clorosulfónico da lugar a disoluciones altamente concentradas capaces de formar fases líquido-cristalinas. Estas fases pueden alinearse mediante un flujo y luego inyectarse en agua para generar fibras continuas y orientadas. Además, hemos demostrado que surfactantes como el dodecilsulfato sódico y el desoxicolato sódico favorecen la formación de fases líquido-cristalinas.

A pesar de que estos avances están facilitando la incorporación de estos materiales en aplicaciones tecnológicas cada vez más avanzadas, todavía persisten importantes retos por resolver. Por ejemplo, aunque los métodos de purificación disponibles permiten obtener muestras enriquecidas en NTNB con un contenido mínimo de impurezas, durante el proceso se pierde una fracción significativa del material, generalmente sobre el 50%. Además, resulta necesario desarrollar técnicas que permitan purificar grandes cantidades de material de manera ecosostenible. La funcionalización química de los NTNB no solo es esencial para mejorar su dispersabilidad en distintos medios, sino también para incrementar su compatibilidad con otras matrices y facilitar la obtención de materiales compuestos avanzados. Por lo tanto, es necesario seguir desarrollando estrategias que permitan incorporar nuevas funcionalidades químicas, aumentar el rendimiento de las reacciones y controlar de manera precisa el grado de funcionalización. Por otra parte, la organización de los NTNB en materiales macroscópicos sigue siendo un área en desarrollo. La optimización de parámetros como la velocidad de flujo, el disolvente empleado, la velocidad de recogida de la fibra y la temperatura, entre otros, requiere una investigación más exhaustiva. Se espera que una mejor alineación de los NTNB resulte en una mejora significativa de las propiedades de los materiales obtenidos; por otro lado, estas propiedades también dependen de la longitud y del grado de cristalinidad de los nanotubos. En consecuencia, a medida que

avancen las técnicas de síntesis capaces de producir NTN más largos y con menor densidad de defectos, se espera una mejora sustancial en las propiedades de los materiales resultantes. Esperamos que importantes avances en los próximos años permitan ampliar de forma significativa el rango de aplicaciones y propiedades de estos nanomateriales así como su uso en nuevas tecnologías de uso diario.

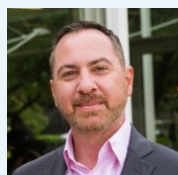
Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por más de una década por la National Science Foundation (CHE 1610175, CHE-1807737, CHE-2108838, NSF-BSF 2404270), la AFOSR (FA9550-18-1-0014) y la Welch Foundation (C-1668 and C-2152). El autor agradece el apoyo de ChatGPT (OpenAI) en la traducción de ciertos pasajes y términos al español, y en la mejora del estilo del manuscrito. Todo el contenido científico, su interpretación y las conclusiones presentadas son responsabilidad exclusiva del autor.

Bibliografía

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162, <https://doi.org/10.1038/318162a0>.
- [2] R. F. Curl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 36, 1566, <https://doi.org/10.1002/anie.199715661>.
- [3] V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 4744, <https://doi.org/10.1021/cr500304f>.
- [4] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56, <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [5] B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R. O. Ritchie, *Mater. Sci. Eng., A* **2002**, 334, 173, [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(01\)01807-x](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(01)01807-x).
- [6] M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, T. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 065502, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.065502>.
- [7] J. Suhr, P. Victor, L. Ci, S. Sreekala, X. Zhang, O. Nalamsu, P. M. Ajayan, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 417, <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.186>.
- [8] K. J. Hughes, K. A. Iyer, R. E. Bird, J. Ivanov, S. Banerjee, G. Georges, Q. A. Zhou, *ACS Appl. Nano Mater.* **2024**, 7, 18695, <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c02721>.
- [9] N. Manikandan, V. P. Suresh Kumar, S. Siva Murugan, G. Rathis, K. Vishnu Saran, T. K. Shabariganesh, *Mater. Today: Proc.* **2021**, 47, 4682, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.543>.
- [10] C. Jiang, A. Saha, A. A. Martí, *Nanoscale* **2015**, 7, 15037, <https://doi.org/10.1039/c5nr03504j>.
- [11] J.-C. Charlier, X. Blase, S. Roche, *Rev. Mod. Phys.* **2007**, 79, 677, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.79.677>.
- [12] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 5081, <https://doi.org/10.1103/physrevb.49.5081>.
- [13] X. Blasé, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Europhys. Lett.* **1994**, 28, 335, <https://doi.org/10.1209/0295-5075/28/5/007>.
- [14] Y. Chen, J. Zou, S. J. Campbell, G. Le Caer, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 2430, <https://doi.org/10.1063/1.1667278>.
- [15] M. B. Jakubinek, K. S. Kim, M. J. Kim, A. A. Martí, M. Pasquali, *J. Mater. Res.* **2022**, 37, 4403, <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00841-6>.
- [16] K. S. Kim, M. J. Kim, C. Park, C. C. Fay, S.-H. Chu, C. T. Kingston, B. Simard, *Semicond. Sci. Technol.* **2016**, 32, <https://doi.org/10.1088/0268-1242/32/1/013003>.
- [17] D. Bae, K. H. Lee, M. J. Kim, *Nanoscale* **2024**, 16, 3817, <https://doi.org/10.1039/d3nr06070e>.
- [18] D. M. Marincel, M. Adnan, J. Ma, E. A. Bengio, M. A. Trafford, O. Kleinerman, D. V. Kosynkin, S.-H. Chu, C. Park, S. J. A. Hocker, C. C. Fay, S. Arepalli, A. A. Martí, Y. Talmon, M. Pasquali, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 1520, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03785>.
- [19] K. R. Shumard, J. A. I. Acapulco, M. Pasquali, A. A. Martí, *Chem. Mater.* **2024**, 36, 157, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01424>.
- [20] N. I. Kovtyukhova, Y. Wang, R. Lv, M. Terrones, V. H. Crespi, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8372, <https://doi.org/10.1021/ja403197h>.
- [21] A. D. S. McWilliams, C. Martínez-Jiménez, K. R. Shumard, M. Pasquali, A. A. Martí, *J. Mater. Res.* **2022**, 37, 4459, <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00696-x>.
- [22] C. Martínez-Jiménez, A. Chow, A. D. Smith McWilliams, A. A. Martí, *Nanoscale* **2023**, 15, 16836, <https://doi.org/10.1039/d3nr03941b>.
- [23] A. D. Smith McWilliams, C. A. de los Reyes, L. Liberman, S. Ergülen, Y. Talmon, M. Pasquali, A. A. Martí, *Nanoscale Adv.* **2019**, 1, 1096, <https://doi.org/10.1039/c8na00315g>.
- [24] V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt, Y. Talmon, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1379, <https://doi.org/10.1021/nl034524j>.
- [25] A. D. Smith McWilliams, C. Martínez-Jiménez, A. Matatyaho Ya'akobi, C. J. Ginestra, Y. Talmon, M. Pasquali, A. A. Martí, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4, 142, <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02437>.
- [26] A. D. Smith McWilliams, S. Ergülen, M. M. Ogle, C. A. de los Reyes, M. Pasquali, A. A. Martí, *Pure Appl. Chem.* **2020**, 92, 26, <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0219>.
- [27] A. D. Smith McWilliams, Z. Tang, S. Ergülen, C. A. de los Reyes, A. A. Martí, M. Pasquali, *J. Phys. Chem. B* **2020**, 124, 4185, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03663>.
- [28] U. Umezaki, A. D. Smith McWilliams, Z. Tang, Z. M. S. He, I. R. Siqueira, S. J. Corr, H. Ryu, A. B. Kolomeisky, M. Pasquali, A. A. Martí, *ACS Nano* **2024**, 18, 2446, <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c11053>.
- [29] A. L. Tiano, L. Gibbons, M. Tsui, S. I. Applin, R. Silva, C. Park, C. C. Fay, *Nanoscale* **2016**, 8, 4348, <https://doi.org/10.1039/c5nr08259e>.
- [30] C. A. de los Reyes, K. L. Walz Mitra, A. D. Smith, S. Yazdi, A. Loreda, F. J. Frankovsky, E. Ringe, M. Pasquali, A. A. Martí, *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, 1, 2421, <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00633>.
- [31] C. A. de los Reyes, K. Hernández, C. Martínez-Jiménez, K. L. Walz Mitra, C. Ginestra, A. D. Smith McWilliams, M. Pasquali, A. A. Martí, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 19725, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05416>.
- [32] C. A. de los Reyes, A. D. Smith McWilliams, K. Hernández, K. L. Walz-Mitra, S. Ergülen, M. Pasquali, A. A. Martí, *ACS Omega* **2019**, 4, 5098, <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03677>.
- [33] L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **2006**, 51, 627, <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x>.
- [34] V. R. Kode, M. E. Thompson, C. McDonald, J. Weicherding, T. D. Dobrila, P. S. Fodor, C. L. Wirth, G. Ao, *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2, 2099, <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00088>.
- [35] C. J. Simonsen Ginestra, C. Martínez-Jiménez, A. Matatyaho Ya'akobi, O. S. Dewey, A. D. Smith McWilliams, R. J. Headrick, J. A. Acapulco, L. R. Scammell, M. W. Smith, D. V. Kosynkin, D. M. Marincel, C. Park, S. H. Chu, Y. Talmon, A. A. Martí, M. Pasquali, *Nat. Commun.* **2022**, 13, 3136, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30378-5>.
- [36] A. Matatyaho Ya'akobi, C. J. S. Ginestra, J. F. Khoury, A. A. Martí, M. Pasquali, Y. Talmon, *Langmuir* **2025**, 41, 27737, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c02961>.

- [37] J. F. Khoury, A. Matatyaho Ya'akobi, A. Chow, E. Khabushev, I. Davidovich, D. Cavuto, M. Gong, L. R. Scammell, C. Park, Y. Talmon, A. A. Martí, M. Pasquali, *Langmuir* **2025**, *41*, 15270, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c00563>.
- [38] A. Chow, J. F. Khoury, K. Shumard, C. S. Ginestra, A. B. Sanchez-Alvarado, C. Park, L. R. Scammell, M. Pasquali, A. A. Martí, *Nanoscale* **2026**, *18*, 15107, <https://doi.org/10.1039/d6nr00896h>.
- [39] V. A. Davis, A. N. Parra-Vasquez, M. J. Green, P. K. Rai, N. Behabtu, V. Prieto, R. D. Booker, J. Schmidt, E. Kesselman, W. Zhou, H. Fan, W. W. Adams, R. H. Hauge, J. E. Fischer, Y. Cohen, Y. Talmon, R. E. Smalley, M. Pasquali, *Nat Nanotechnol* **2009**, *4*, 830, <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.302>.
- [40] N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentlovich, O. Kleinerman, X. Wang, A. W. Ma, E. A. Bengio, R. F. ter Waarbeek, J. J. de Jong, R. E. Hoogerwerf, S. B. Fairchild, J. B. Ferguson, B. Maruyama, J. Kono, Y. Talmon, Y. Cohen, M. J. Otto, M. Pasquali, *Science* **2013**, *339*, 182, <https://doi.org/10.1126/science.1228061>.
- [41] L. W. Taylor, O. S. Dewey, R. J. Headrick, N. Komatsu, N. M. Peraca, G. Wehmeyer, J. Kono, M. Pasquali, *Carbon* **2021**, *171*, 689, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.058>.
- [42] B. K. Gupta, S. Singh, G. Kedawat, Kanika, P. Kumar, A. K. Gangwar, T. N. Narayanan, A. A. Martí, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Nanoscale* **2017**, *9*, 5002, <https://doi.org/10.1039/c6nr09302g>.
- [43] A. L. M. Reddy, B. K. Gupta, T. N. Narayanan, A. A. Martí, P. M. Ajayan, G. C. Walker, *J. Chem. Phys. C* **2012**, *116*, 12803, <https://doi.org/10.1021/jp210597m>.
- [44] S. Radhakrishnan, D. Das, A. Samanta, C. A. de los Reyes, L. Deng, L. B. Alemany, T. K. Weldeghiorghis, V. N. Khabashesku, V. Kochat, Z. Jin, P. M. Sudeep, A. A. Martí, C. W. Chu, A. Roy, C. S. Tiwary, A. K. Singh, P. M. Ajayan, *Sci Adv* **2017**, *3*, e1700842, <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700842>.
- [45] S. Radhakrishnan, J. H. Park, R. Neupane, C. A. de los Reyes, P. M. Sudeep, M. Paulose, A. A. Martí, C. S. Tiwary, V. N. Khabashesku, O. K. Varghese, B. A. Kaiparettu, P. M. Ajayan, *Part. Part. Syst. Charact.* **2018**, *36*, <https://doi.org/10.1002/ppsc.201800346>.
- [46] Y. Zhu, Y. Feng, Y. Yan, Z. Wang, X. Zhang, S. Faraji, Q. Ai, T. Xie, X. Weng, L. Zhou, T. Zhai, Y. Liu, X. Huang, C.-y. Lin, S. Glass, B. Shin, Y. Han, A. A. Martí, P. M. Ajayan, M. Liu, Q. Li, J. Lou, *Mater. Today* **2025**, *91*, 253, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2025.11.004>.



Ángel A. Martí

Departamento de Química, Rice University,
Houston, TX 77005 EE. UU.

C-e: amarti@rice.edu

ORCID: 0000-0003-0837-9855

Ángel A. Martí ocupa la Cátedra Harry C. & Olga K. Wiess en Química y es director del Departamento de Química de Rice University. Obtuvo su doctorado en la Universidad de Puerto Rico, Río Piedras, y realizó estudios posdoctorales en la Columbia University en Nueva York. Desde 2008 desarrolla investigaciones en fotoquímica aplicadas a la agregación de proteínas, la temperatura celular y los nanomateriales. Es autor de más de 140 publicaciones y ha recibido numerosos reconocimientos. Es Fellow de la Royal Society of Chemistry, la American Chemical Society y la American Association for the Advancement of Science.